### PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-175030

(43) Date of publication of application: 29.06.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

(21)Application number : 11-361045

(71)Applicant: KONICA CORP

(22)Date of filing:

20.12.1999

(72)Inventor: YAMADA HIROYUKI

YAMAZAKI HIROSHI SHIRASE AKIZO KOUNO MASANORI

### (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

#### (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner having improved anti-offsetting property to a heating member, excellent in fixability and capable of forming a stable image over a long period of time and a method for producing the toner. SOLUTION: In the electrostatic charge image developing toner obtained by subjecting at least resin particles and releasing agent particles to salting-out/ fusion, the resin comprises a low molecular weight component having a peak or a shoulder in the range of 1,500-20,000 in the molecular weight distribution of the resin measured by GPC and a high molecular weight component having a peak or a shoulder in the range of 50,000-500,000, the acid value of the resin is 5-50 mgKOH/g and the acid value of the releasing agent is 5-50 mgKOH/g.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(12)

(11)特許出願公開番号

特開2001−175030 (P2001-175030A)

(43)公開日 平成13年6月29日(2001.6.29)

		G03G	(51) Int.Cl.7	
	9/08	9/087		
	3 6 5		識別記号	
	21			
		G03G	ŦΙ	
		9/08		
  3 2 5	321	365		
		2H005	テーマコート・(参考)	

審査請求 未請求 請求項の数10 〇L (H) 16

最終頁に続く			
東京都八王子市石川町2870番地コニカ株式 会社内			
会社内 白勢 明三	(72)発明者		
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式			
山崎 弘	(72)発明者		
会社内			
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式			-
山田 裕之	(72) 発明者		
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号		平成11年12月20日(1999.12.20)	(22)出類日
コニカ株式会社			
000001270	(71)出願人 000001270	特願平11-361045	(21)出願番号
		The state of the s	

# (54) [発明の名称] 静電荷像現像用トナー及びその製造方法

## (57)【要約

亘って安定した画像を形成出来るトナー及びその製造方 対する耐オフセット性を改良し定着性に優れた、長期に 【課題】 静電荷像現像用トナーに於いて、加熱部材に

分からなり、且つ樹脂の酸価が5~50mgKOH/g 00の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成 であり、さらに離型剤の酸価が5~50mgKOH/g ダーを有する低分子量成分と50,000~500,0 **芥/融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於い** であることを特徴とする静電荷像現像用トナー た1,500~20,000の範囲にピーク又はショル て、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布 【解決手段】 少なくとも樹脂粒子及び雕型剤粒子を塩

## 【特許請求の範囲】

であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。 分からなり、且つ樹脂の酸価が5~50mgKOH/g であり、さらに離型剤の酸価が5~50mgKOH/g 00の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成 ダーを有する低分子量成分と50,000~500,0 で1,500~20,000の範囲にピーク又はショル て、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布 析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於い 【請求項1】 少なくとも樹脂粒子及び雕型剤粒子を塩

H/gであり、さらに酸価が $5\sim50mgKOH/g$ で ショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子であ 子と50,000~500,000の範囲にピーク又は ク又はショルゲーを有する低分子量成分からなる樹脂粒 析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーの製造方 とする静電荷像現像用トナーの製造方法。 ある雕型剤粒子を塩析/融着させて得られることを特徴 り、耳しいずれかの極端哲子の数値が5~50mgKO **六分子輯分布に1,500~20,000の領囲によー** 独に求いた、 梅脂粒子が少なくともG P C にて 関定され 【請求項2】 少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塩

荷像現像用トナー。 分からなり、且し樹脂の酸価(AVR)と雕型剤の酸価 た1、500~20、000の
6囲バポーク
7以ばション 杯/融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於い 00の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成 ダーを有する低分子量成分と50,000~500,0 て、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布 【請求項3】 少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塩 (AVW) が下記式1を満足することを特徴とする静電

# 5≧AVW/AVR≧1

現像用トナーの製造方法。 法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定され を塩析/融着させて得られることを特徴とする静電荷像 り、且つ、前記式1を満足する樹脂粒子及び離型剤粒子 子と50,000~500,000の網囲にピーク又は **た分子園分布で1,500~20,000の範囲にピー** ショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子であ ク又はショルダーを有する低分子量成分からなる樹脂粒 析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーの製造方 【請求項4】 少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子を塩

いずれかの成分の酸価が5~50mgKOH/gである ダーを有する低分子量成分と50,000~500,0 ら選ばれる少なくとも1成分中に酸成分を有しており、 分からなり、且つ、該低分子量成分又は高分子量成分か 00の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量成 析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於い で1,500~20,000の範囲にピーク又はショル て、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布 【請求項5】 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塩

ことを特徴とする静電荷像現像用トナー,

高分子成分からなる樹脂粒子中に酸成分を有しており、 いずれかの成分の酸価が5~50mgKOH/gである 析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーの製造方 とを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。 樹脂粒子及び着色剤粒子を塩析/願着させて得られるこ り、且つ、該低分子量成分からなる樹脂粒子及び/又は ショルダー有する高分子量成分からなる樹脂粒子であ 子と50,000~500,000の範囲にピーク又は ク又はショルダーを有する低分子量成分からなる樹脂粒 た分子職分布で1,500~20,000の範囲によ~ 法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定され 【請求項6】 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塩

分とする低分子量成分と50,000~500,000 静電荷像現像用トナー。 とき、下記式2に示す条件を満足することを特徴とする 体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有す ステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成 析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於い する酸基を有するビニル系単量体のモル比をHCとする ル系単量体のモル比をLCとし、該高分子量成分を構成 り、且つ、該低分子量成分を構成する酸基を有するビニ るビニル系単量体を構成成分とする高分子量成分からな の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量 ダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エ で1,500~20,000の範囲にピーク又はショル て、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子震分布 【請求項7】 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塩

# 2. 0≥LC/HC≥0. 1

成分とする高分子量成分からなる樹脂粒子であり、且 エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成 ルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸 50,000~500,000の範囲にピーク又はショ 電荷像現像用トナーの製造方法。 量体を構成成分とする低分子量成分からなる樹脂粒子と アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単 ク又はショルダーを有するスチレン系単量体、 た分子量分布で1,500~20,000の範囲にピー 独に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定され 析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーの製造方 【請求項8】 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塩 前記式 2 に示す条件を満足することを特徴とする割 (メタ)

の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単環 分とする低分子重成分と50,000~500,000 ステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成 析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於い ダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エ だ1,500~20,000の엷囲にピーク又はショル て、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分布 【請求項9】 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塩

1. 5≧LA/HA≧0. 5 5≧LB/HB≧0.5

1. 5≥LC/HC≥0. 5

を、HCは高分子量成分を構成する酸基を有するビニル エステル単量体のモル比を示す。式5中のLCは低分子 を構成する(メタ)アクリル酸エステル単量体のモル比 式3中のLAは低分子量成分を構成するスチレン系単量 採準職存のホラ式やボす。 量成分を構成する酸基を有するビニル系単量体のモル比 を、HBは高分子量成分を構成する(メタ)アクリル酸 系単量体のモル比を示す。式4中のLBは低分子量成分 体のモル比を、HAは高分子量成分を構成するスチレン

荷像現像用トナーの製造方法。 3、4、5に示す条件を満足することを特徴とする静電 分とする高分子量成分の樹脂粒子であり、且つ、前記式 ステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成 ダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エ 0,000~500,000の総囲にピーク又はショル 系単量体を構成成分とする低分子量成分の樹脂粒子と5 タ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル れた分子量分布で1,500~20,000の範囲にど 塩析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーの製造 方法に求いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて剪定さ ーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メ 【請求項10】 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を

## 【発明の詳細な説明】

### [0001]

等の画像形成方法における静電潜像を顕像化するための 静電荷像現像用トナー及びその製造方法に関するもので し、更に詳しくは電子写真法、静電印刷法、静電記録法 【発明の属する技術分野】本発明は静電荷像現像用トナ (以下、単にトナーとも言う) 及びその製造方法に関

## [0002]

ったトナーを低コストで製造することが要求されてきて り、高画質化に有利な小粒径でシャープな粒度分布をも 【従来の技術】近年、市場から高画質化の要請が高ま

ロストの製造することは困難があられ。 きたが小粒館でジャープな粒度分布をもったトナーを伝 【0003】従来のトナーは、粉砕法により製造されて

法、分散重合法、乳化会合型重合法等を用いた重合トナ たトナーを低コストで製造可能なことから、懸濁重合 【0004】近年、小粒径でシャープな粒度分布をもっ

> 合型重合法によるトナーの製造方法としては、特開昭6 報、特開平9-96919号公報等に記載されてい 3-186253号公報、特開平6-329947号公 一の製造方法が盛んに提案されている(例えば、乳化会

めに、球形トナーが得られる懸濁重合トナーと比較して クリーニング相に優れている。 造方法の特性上、非球形の小粒径トナーが製造出来るた せてトナーを製造する乳化会合型重合トナーは、その製 重合粒子及び着色剤粒子で凝集体を形成した後に融着さ 【0005】中でも乳化重合粒子を使用し、少なくとも

材への巻き付きを防止するだけの機能を持たせることが たトナーは、乳化重合で得られた低分子量成分及び高分 ことになり、耐ホットオフセット性能を改良し、定着部 成分はトナー粒子表面には非常に微細な状態で存在する 子量成分を含んだトナー粒子を形成出来るが、高分子量 子量成分を塩析/融着させてトナーを製造するので高分 【0006】しかし、乳化会合型重合法により製造され

存在させ、定着部材への巻き付きを防止させることが好 材に対する接着性の低い案材、いわゆる高分子量成分を 熟ロール定着方式では、トナー粒子の表面近傍に定着部 するには、定着部材にトナー粒子が直接接触する構成の 【0007】ずなわち、晒ホットオフセット独観を改成

び低分子量成分を共存させることが出来るため耐ホット 砕して製造するので、トナー粒子表面に高分子量成分及 オフセット性能に関しては良好であった。 する樹脂をブレンドし、熱をかけて溶融し、溶融物を粉 例えば、高分子量成分を有する樹脂と低分子量成分を有 【0008】従来の粉砕法により製造されたトナーは、

き付きを十分防止することが出来なかった。 離型剤が当該重合トナー粒子中に均一に存在してしま 知の乳化会合型重合法により製造された重合トナーは、 い、耐ホットオフセット性能を改良し、定着的材への巻 として、トナー粒子中に騙型剤を含有させても、従来公 [0010] 【0009】又、定着オフセットを防止するための手段

その製造方法を提供するものである。 亘って安定した画像を形成することの出来るトナー及び ホットオフセット性能を改良し定着性に優れた、長期に 荷潜像現像用トナーに於いて、定着加熱部材に対する耐 [0011] 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、静電

を採ることによって達成される。 【課題を解決するための手段】本発明の課題は下記構成

50 布で1,500~20,000の範囲にピーク又はショ いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分 **を塩析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於** 【0012】(1)少なくとも樹脂粒子及び雕型剤粒子

g である雕型剤粒子を塩析/融着させで得られることを KOH/gであり、さらに製価が5~50mgKOH/ であり、且ついずれかの樹脂粒子の酸価が5~50mg 特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。 又はショルダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子 脂粒子と50,000~500,000の範囲だピーク ピーク又はショルダーを有する低分子量成分からなる梅 造方法に於いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定 された分子量分布で1,500~20,000の範囲に

価(AVW)が下記式1を満足することを特徴とする静 成分からなり、且し樹脂の酸価(AVR)と離型剤の酸 000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量 ルダーを有する低分子量成分と50,000~500, **布た1,500~20,000の範囲にポーク又はショ** 電荷像現像用トナー。 いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分 を塩析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於 【0014】(3)少なくとも樹脂粒子及び雕型剤粒子

ニル系単量体のモル比をLCとし、該高分子量成分を構

なり、且つ、該低分子量成分を構成する酸基を有すると

量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有

するビニル系単量体を構成成分とする高分子量成分から

[0015] (共1)

融着させて得られることを特徴とする静電荷像現像用ト 0,000~500,000の範囲にピーク又はショル ョルダーを有する低分子量成分からなる樹脂粒子と5 分布で1,500~20,000の範囲にパーク又はシ つ前記式 1 を満足する樹脂粒子及び離型剤粒子を塩析/ ダーを有する高分子量成分からなる樹脂粒子であり、且 させて得られる静電荷像現像用トナーの製造方法に於い て、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量 (4) 少なくとも樹脂粒子及び雕型剤粒子を塩析/融着

あることを特徴とする静電荷像現像用トナー。 り、いずれかの成分の酸価が5~50mgKOH/gで から選ばれる少なくとも1成分中に酸成分を有してお 成分からなり、且つ、該低分子量成分又は高分子量成分 ルダーを有する低分子量成分と50,000~500, 布た1,500~20,000の網囲だパーク又はショ 000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量 いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分 **や塩芥/融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於** 【0016】(5)少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子

された分子量分布で1,500~20,000の範囲に 満方街に対いた、 梅脂粒子が少なへともG P C にて測定 を塩芥/融着させて得られる静竈荷像現像用トナーの製 【0017】(6)少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子

成分からなり、且つ樹脂の酸価が5~50mgKOH/ ルダーを有する低分子量成分と50,000~500, gであり、さらに離型剤の酸価が5~50mgKOH/ 000の範囲にピーク又はショルダーを有する高分子量

> 又はショルダー有する高分子量成分からなる樹脂粒子で 脂粒子と50,000~500,000の循囲にピーク ピーク又はショルダーを有する低分子量成分からなる棒

を塩析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーの製 gであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。 【0013】(2)少なくとも樹脂粒子及び離型剤粒子 いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分 を塩析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーに於 成分とする低分子量成分と50,000~500,00 エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成 **ルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸** 布た1、500~20、000の範囲にポーク又はショ 0の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単 ることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。 ある樹脂粒子及び著色剤粒子を塩析/融着させて得られ り、いずれかの成分の酸価が5~50mgKOH/gで あり、且つ、該低分子量成分からなる樹脂粒子及び/又 【0018】(7)少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子 は高分子成分からなる樹脂粒子中に酸成分を有してお

5≧AVW/AVR≧1

る静電荷像現像用トナー。

[0019]

るとき、下記式2に示す条件を満足することを特徴とす 成する酸基を有するビニル系単量体のモル比をHCとす

単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とす 成成分とする低分子量成分からなる樹脂粒子と50,0 用トナーの製造方法。 2に示す条件を満足することを特徴とする静電荷像現像 る高分子量成分からなる樹脂粒子であり、且つ、前記式 有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル 酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構 ョルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル 00~500,000の範囲にポーク又はショルダーを 分布が1,500~20,000の矯囲にピーク又はシ させて得られる静電荷像現像用トナーの製造方法に於い て、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量 (8) 少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塩析/融着 2. 0≧LC/HC≧0. 1

50 該高分子量成分を構成する単量体の構成比が下記式3 り、且つ、該低分子量成分を構成する単量体の構成比と 成分とする低分子量成分と50,000~500,00 エステル単属体及び酸基を有するビニル系単量体を構成 **ルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル** 布で1,500~20,000の範囲にピーク又はショ いて、樹脂が少なくともGPCにて測定された分子量分 を塩析/融着させて得られる静電荷像現像用トナーに対 するビニル系単量体を構成成分とする高分子量成分であ **量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有** 0の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単 【0020】(9)少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子

4、5に示す条件を満足することを特徴とする静鶴荷飯翅飯用トナー。 【0021】

(共4)

5≥LA/HA≥0.5 5≥LB/HB≥0.5

(武3)

(式5) 1.5 ≥ L C / H C ≥ 0.5 式3中の L A は低分子量成分を構成するスチレン系単量体のモル比を、H A は高分子量成分を構成するスチレン系単量体のモル比を示す。式4中の L B は低分子量成分を構成する、メタ)アクリル酸エステル単量体のモル比を、H B は高分子量成分を構成する(メタ)アクリル酸エステル単量体のモル比を示す。式5中の L C は低分子重成分を構成する酸基を有するビニル系単量体のモル比を、H C は高分子量成分を構成する酸基を有するビニル系単量体のモル比を、H C は高分子量成分を構成する酸基を有するビニル系単量体のモル比を示す。

【0022】(10)少なくとも樹脂粒子及び着色剤粒子を塩析/膨着させて得られる静電荷像現像用トナーの製造方法に放いて、樹脂粒子が少なくともGPCにて測定された分子量分布で1、500~20、000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、

(メタ) アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする低分子量成分の樹脂粒子と50,000~500,000の範囲にピーク又はショルダーを有するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体及び酸基を有するビニル系単量体を構成成分とする高分子量成分の樹脂粒子であり、且つ、前記式3、4、5に示す条件を満足することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0023】上記構成により本発明の効果が得られる理由については、下記の如く推定される。

【0024】塩析/融着させて得られるトナーの製造に 放いて、液相中における微粒子の分散安定性は、当該織 粒子表面に存在する酸性極性基に依存し、微粒子表面に 存在する酸性極性基が多い程液相中で良好な分散安定性 を有する。塩析/融着工程では、まず分散不安定な酸性 極性基を含まない又は酸性極性基の少ない微粒子が塩析 /融着され粒子が形成される。その後、分散安定な酸性 極性基を多量に含む微粒子が、分散不安定な酸性極性基 を含まない又は酸性極性基の少ない微粒子が塩析 を含まない又は酸性極性基の少ない微粒子で設成された を含まない又は酸性極性基の少ない微粒子で形成された 粒子の表面に塩析/融着されるため、最終的には、得ら れるトナー粒子の表面近傍に酸性極性基を多量に有する 樹脂成分及び離型剃成分が偏在することになるためと推 定される。

【0025】又、トナーを構成する樹脂が酸性極性基を有する場合には、誘電率が高く、優れた帯電特性を有し、且の賦写材との錫和性も高くなるため、優れた低温定着性を有するものとなる。

【0026】従って、樹脂の分子量分布、構成比、酸価及び離型剤の酸価を本発明の構成のごとく最適化することにより、耐ホットオフセット性能、帯電性能、低温定

着性能、耐久性能等に優れたトナーを得ることが出来 ス

【0027】以下に本発明の構成を具体的に説明する。 (樹脂及び離型剤の酸価) 本発明の請求項1、2のトナーは、樹脂の酸価が5~50mgKOH/gであり、離型剤の酸価が5~50mgKOH/gであることを特徴とするものである。

【0028】本発明の請求項3、4のトナーは、樹脂の酸価をAVRとし、離型剤の酸価をAVWとするとさ、 前記式1に示す条件を満足することを特徴とするものでもス

【0029】本発明の請求項5、6のトナーは、樹脂の低分子量及び/又は高分子量成分中に酸成分を有しており、いずれかの成分の酸化が5~50mgKOH/gであることを特徴とするものである。

【0030】 (酸価の測定法) 酸価とは、トナー1g中に存在する酸を中和するために必要な水酸化カリウムのミリグラム数を示し、いわゆる分子末端等に存在する酸性極性基の量を示す。

【0031】この酸化は、JISのK0070に規定された方法にて測定することが出来る。本発明では測定用 格剤としてトルエン/エタノール(2:1)の組合溶剤を用いた。

【0032】 (樹脂成分を構成する酸基を有するビニル系単量体のモル比) 本発明の請求項7、8のトナーは、樹脂の低分子成分を構成する酸基を有するビニル系単量体のモル比と樹脂の低分子成分を構成する酸基を有するビニル系単量体のモル比が、前記式2に示す条件を満足することを特徴とするものである。

【0033】 (樹脂成分を構成する単量体のモル比) 本発明の請求項9、10のトナーは、低分子量成分を構成する単量体のモル比と高分子量成分を構成する単量体のモル比が前記式3,4,5に示す条件を満足することを特徴とするものである。

【0034】(樹脂の分子量分布〉本発明の樹脂は、少なくともGPCにて測定された分子量分布で1,500~20,00の範囲にピーク又はジョルダーを有する低分子量成分と分子量分布で50,000~500,00の範囲にピーク又はジョルダーを有する高分子量成分からなる。

【0035】分子豊分布で1、500~20、000の範囲にピーク又はショルダーを有することにより定着性能及び膨性破壊に対する力学的強度を向上させる。又、分子量分布で50、000~500、000の範囲にピーク又はショルダーを有することにより耐ホットオフセット性能を向上させる。

【0036】〈樹脂の分子量測定〉本発明の樹脂の分子量はGPC〈ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)に割合する

【0037】GPCによる樹脂の分子量測定溶媒には、

テトラハイドロフランを用いた。具体的測定は以下のようにして行う。測定用樹脂1mgに対してテトラハイドロフラン溶媒を1mL加え、室温にてマグネチックスタロフラン溶媒を1mL加え、室温にてマグネチックスターラー等を用いて撹拌を行い、樹脂を充分に溶解し、ボアサイズ0.45~0.50μmのメンブランフィルターで濾過してGPC測定用試料を作製する。ついで、GPCの測定カラムを40℃に加熱安定させた後、テトラハイドロフランを毎分1mLの速さで流し、1mg/mLの濃度の測定試料を100μL注入して測定する。

【0038】 遡だカラムは、市販のポリスチレンジェルカラムを組合せて使用することが好ましい。例えば、昭和電工符製のShodex GPC KF-801、802、803、804、806、807の組合せや、東02、803、804、806、807の組合せや、東ソー社製のTSKgelG1000H、G2000H、G6000H、G7000H、TSK guard columnの組合せ毎を挙げることが出来る。又、検出器としては、屈が卓検出器(IR検出器)、あるいはUV検出器を用いると良い。

【0039】本発明の樹脂の分子量はスチレン樹脂数算分子量で表す。スチレン樹脂装算分子量はスチレン横量線から求める。スチレン横量線は単分散ポリスチレン標準緒階を10点程度測定し作成すると良い。

【0040】(塩析/融着工程)本発明のトナーは、少なくとも機脂粒子、着色剤粒子及び離型剤粒子を水系媒体中で塩析/融着させて製造されるものである。【0041】又樹脂粒子は、粒子径が質量平均径で20

~500nmのものを使用するため、微小粒子が得られる乳化重合で調製されることが好ましい。
3乳化重合で調製されることが好ましい。
[0042]上記塩籽/融着とは、少なくとも樹脂粒子、着色剤粒子及び離型剤粒子が分散された水中にアルナリ金属塩やアルカリ土類金属塩等を有する塩籽剤を超界凝集濃度以上添加し、ついで樹脂粒子のガラス転移点界凝集濃度以上添加し、ついで樹脂粒子のガラス転移点

[0043]この工程では、水に無限溶解する有機溶集を添加し、樹脂粒子のガラス点移転温度を実質的に下げることで融着を効果的に行う手法を使用しても良い。

以上に加熱することで塩析を進行させると同時に融着を

【0044】本発明の製造方法では、樹脂粒子、着色剤粒子及び離型剤粒子の凝集一次粒子を形成した後に融着とさせる方法とは異なり、塩杯による粒子の形成と融着とが同時に進行し、トナー粒子を翻製出来るため、トナー粒子の均一柱が損なおれることが無く、帯電性の均一なトナーを安定して得ることが出来るものと推定する。

【0045】ここで、塩折剤であるアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩のアルカリ金属原子としてはリチウム、カリウム、ナトリウム等の金属原子が挙げられ、アルカリ土類金属原子としてはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等の金属原子が挙げられる。中でも好ましくはカリウム、ナトリウム、マグネシる。中でも好ましくはカリウム、ナトリウム、マグネシ

ς.

 対測定は以下のよ ウム、カルシウム、バリウム等の金属原子である。 てテトラハイド [0046]又、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属 グネチックスタ 塩の塩を構成するものとしては、塩素塩、臭素塩、沃素 5分に溶解し、ボ 塩、炭酸塩、硫酸塩等が挙げられる。
 ブランフィルタ [0047]更に、水に無限溶解する有機溶媒として

は、例えばメタノール、エタノール、1 ープロペノール、2 ープロペノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン等が挙げられるが、好ましくは炭素数 3 以下のメタノール、エタノール、1 ープロペノール、2 ーアのメタノール、エタノール、1 ープロペノール、2 ープロペノールのアルコールが、さらに好ましくは2 ープロペノールのアルコールが、さらに好ましくは2 ープロペノールのが当げられる。

【0048】本発明の塩析/融着を行う場合、塩析剤を添加した後に放置する時間を出来るだけ短くすることが好ましい。この理由は明確ではないが、塩析した後長時間放置すると粒子の蒸集状態が変動したり、粒径分布が不安定になったり、融着させたトナーの表面性が変動したりする問題を発生する。

【0049】又、塩析剤を添加する温度としては少なくとも樹脂粒子のガラス転移温度以下であることが必要で。ある。この理由としては、塩析剤を添加する温度が樹脂粒子のガラス転移温度以上であると樹脂粒子の塩析/樹盤は速やかに進行するものの、粒径の制剤を行うことが 着は速やかに進行するものが発生したりする問題が発生 する。この添加温度の範囲としては、樹脂粒子のガラス転移温度以下であれば良いが、一般的には5~55℃、好ましくは10~45℃である。

【0050】又、本発明では、塩炉剤を樹脂粒子のガラス転移温度以下で加え、その後出来るだけ速やかに昇電し、樹脂粒子のガラス転移温度以上に加熱する方法が損ましい。

【0051】この昇温までの時間としては1時間未満が好ましい。さらに、昇温は速やかに行う必要があり、昇温速度としては0.25℃/分以上が好ましい。昇温速度としては年に明確ではないが、瞬時に昇温すると塩がが急激に進行し、粒径制御が困難になるため、5℃/分以下が好ましい。

【0052】〈重合性単量体〉本発明を構成する樹脂粒子は乳化重合により調製された樹脂粒子であることが好ましい。この樹脂粒子を調製するための重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体(1)を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋剤(2)を使用することが出来る。又、以下の酸性基を有するラジカル重合性単量体(3)を少なくとも1種類合有することが必要である。さらに、塩基性基(4)を有するラジカル重合性単量体さらに、塩基性基(4)を有するラジカル重合性単量体

【0053】(1) ラジカル重合性単量体

を含有させてもよい。

ラジカル 重合性単量体成分としては、特に限定されるものではなく従来公知のラジカル重合性単量体を用いることが出来る。

50 【0054】例えば、芳香族系ビニル単量体、(メタ)

チレン、p-n-ドデシルスチレン、2,4-ジメチル スチレン、pーnーノニルスチレン、pーnーデシルス **チレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチル** スチレン、3,4ージクロロスチレン蜂のスチワン採車 ン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルス エルスチレン、pークロロスチレン、pーエチルスチレ pーメチルスチレン、pーメトキシスチレン、pーフェ スチレン、ローメチルスチレン、ローメチルスチレン、 量体及びその誘導体が挙げられる。 【0055】 芳香族系ビニル単量体としては、例えば、

アミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリ ては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸 **バ、メタクリル酸ステアリーバ、メタクリル酸ジメチル** キシアクリル蝦エチル、ソーアベノアクリル鰕プロピ シル、メタクリル駅−2− H ポアヘキシル、βーヒドロ リル櫒エチル、メタクリル繋ブチル、メタクリル繋へキ **パ、アクリル蝦フェニル、メタクリル蝦メチル、メタク 万颗-2-エチルヘキシル、アカリル畷シカロヘキシ** 【0056】(メタ)アクリル酸エステル系単量体とし

リラ、プロパギン繋ブリラ、ベング H繋ブリラ母が挙げ 【0057】ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビ

**リラインブチラコーアラ、ガリラフェリラコーアラ母が** ば、ドニアメチアエーテラ、ドニアエチアユーテラ、ド 【0058】ビニルエーテル系単量体としては、例え

ン、1ーペンテン、4ーメチラー1ーペンテン舞が挙げ 【0059】モノオレフィン系単量体としては、例え

ブタジエン、インプレン、クロロプレン等が挙げられ 【0060】ジオワフィン系単量体としては、例えば、

例えば、塩化ドニル、塩化ドニリデン、果化ドニル等が 【0061】ハロゲン化オレフィン系単量体としては、

【0062】(2)架橋剤

を架橋剤として使用しても良い。 樹脂粒子の特性を改良するためにラジカル重合性架構剤

グリロールジメタクリレート、ポリエチレングリロール **ア**ル、ジエチフングリロールメタクリフート、 エチフン ジアコラベンボン、ジアコアナフタフン、ジアコアユー ジメタクリレード、レタル繋ジアリード等の不飽粕結合 【0063】ラジカル重合性架橋剤としては、例えば、

を2個以上有するものが挙げられる。

が、全ラジカル重合性単量体100部に対して、0.1 ~10部の範囲で使用するのが好ましい。 【0064】ラジカル重合性架橋剤はその特性にもよる

【0065】(3)酸性基を有するラジカル重合性単量

酸性基を有するラジカル重合性単量体としては、例え とが田朱る。 ば、カルボキシル基、スルホン基含有単量体を用いるこ

ステル、マレイン酸モノオクチルエステル等が挙げられ えば、アクリル蝦、メタクリル蝦、ファール蝦、トレイ ン麒、イタロン麒、ケイ皮驥、トワイン鰕ホノブチドロ 【0066】カルボキシル酸基含有単量体としては、例

スチレンスルホン酸、アリールスルホコスク酸、アリー **ルスルホコベク 骸オクチ ル 等が挙げられる。** 【0067】スルホン酸含有単量体としては、例えば、

カリ金属塩、あるいはカルシウム等のアルカリ土類金属 種の構造なあっても良い。 【0068】これらは、ナトリウムやカリウム等のアル

【0069】(4)塩基性基を有するラジカル重合性単

ば、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4 塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、例え 微アンモニウム強箏のアベン塔の化合物を用こることが

ニウムクロリド、N, Nージアリールエチルアンモニウ Nーメチルピリジニウムクロリド、ビニルNーエチルビ ルアミド、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニル Nープチルメタクリルアミド、Nーオクタデシルアクリ ロピルトリメチルアンモニウム軸、アクリルアミド、N の4級アンキニウム猫、3ージメチルアミノフェニルア エチルアミノエチルメタクリレート、及び上記 4 化合物 ムクロリド等を挙げることが出来る。 リジニウムクロリド、N, Nージアリールメチルアンモ 、ド、ピペリジルアクリルア
、メタクリルア
、ド、 クリレート、2ーヒドロキシー3ーメタクリルオキシブ タクリレート、ジエチルアペノエチルアクリレート、ジ ーブチルアクリルアミド、N,Nージブチルアクリルア ルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメ 【0070】アミン飛化合物としては、例えば、ジメチ

アミジノプロパン)塩等、パーオキシド化合物等が挙げ アンモニウム等、アゾ系化合物の4,4′ーアゾビス4 れるラジカル重合開始剤は水溶性であれば適宜使用が可 語である。 何えば、 過硫酸菌の 過硫酸カリウム、 過硫酸 --シアノ吉草酸及びその塩、2, 2′ --アゾビス(2 --【0071】 (ラジカル重合開始剤) 乳化重合に用いら

じて還元剤と組合せレドックス系開始剤とすることが可 【0072】更に上記ラジカル重合開始剤は、必要に応

能である。レドックス系開始剤を用いることで、重合活 縮が期待出来る。 性が上昇し、重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短

剤、例えば過酸化水素-還元剤(アスコルビン酸等)の 組合せを用いることで室温又はそれ以上の温度で重合す 成温度以上であればどの温度を選択しても良いが、50 ~90°Cの範囲が好ましい。但し、常温開始の重合開始 【0073】重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生

特に限定されるものでは無いが、下記のアニオン性又は い。この際に使用することの出来る界面活性剤としては 体の乳化重合には、界面活性剤を使用することが好まし / ニオン性界面活性剤を好ましいものとして挙げること 【0074】〈界面活性剤〉前述のラジカル重合性単量

ウム、カプリル敷ナトリウム、カプロン敷ナトリウム、 ム等、硫酸エステル塩のドデシル硫酸ナトリウム、テト ム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウ ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が挙げ ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリ 4、オクチラ流懸ナトリウム毒、脂肪酸塩のオワイン顋 ラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウ **メラボン製剤のドアツラベンガンメラボン製ナトリウ** 【0075】アニオン性界面活性剤としては、例えば、

ルビタンエステル等を挙げることが出来る。 **高級脂肪酸とポリプロピレンオキサイドのエステル、ソ** ば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイ ド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、 ドの緧合や、アルキルフェノールポリエチフンオキキイ ド、ポリエチワン 4 キサイ ドとポリプロ 5 フン 4 キサイ 【0076】又、ノニオン性界面活性剤としては、例え

の乳化剤として使用されるが、他の工程又は他の使用目 的で使用してもかまわない。 【0077】本発明において、これらは主に乳化重合時

顔料を用いることが好ましい。 【0078】 (着色剤) 着色剤としては無機顔料、有機

等の磁性体質料も用いることが出来る。 例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ア 磁性体顔料を挙げることが出来る。黒色顔料としては、 等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト セチレンブラック、サートルブラック、ランプブラック 【0079】熊機纈料としては、従来公知の黒色顔料、

複数を選択併用することが可能である。又、無機額料の 添加量はトナー100部に対して2~20部が好まし く、40元年ましへは3~15年ためる。 【0080】これらの無機顔料は所望に応じて単独又は

**磁柱体顔料を添加することが出来る。 磁柱トナーの場合** には磁気特性を付与する観点で、トナー100部に対し 【0081】凝強トナーとして使用する際には、前記の

て20~60部の磁性体質料を添加することが好まし

【0082】有機顱料としては、従来公知の有機顔料を

用いることが出来る。どの様な有機顔料でも使用するこ とが出来るが、具体的な有機顔料を以下に挙げる。 【0083】マゼンタ又はレッド用の顔料としては、例

I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド げられる。 C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメント ントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、 9、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメ グメントレッド123、C. I. ピグメントレッド13 グメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド5 16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピ レッド178、C. I. ピグメントレッド222梅が掉 7:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピ グメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. トレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピ えば、C. 1. ピグメントレッド2、C. 1. ピグメン

ントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、 例えば、C. I. ピグメントギレンジ31、C. I. ピ イエロー93、C. 1. ピグメントイエロー94、C. グメントオワンジ43、C. I. ピグメントイエロー1 【0084】オワンジ又はイエロー用の顔料としては、 1. ピグメントイエロー138等が挙げられる。 C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメント 2、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメ

3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメン ントブルー15:2、C.I.ピグメントブルー15: えば、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメ トブルー60、C. I. ピグメントグリーン7 梅が浄に 【0085】シアン又はグリーン用の顔料としては、例

複数を選択併用することが可能である。又、顔料の添加 **欒はトナー100部に対して2~20部が好ましへ、 4** らに好ましくは3~15些である。 【0086】これらの有機顔料は所望に応じて単独又は

チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等 することが出来る。具体的にはシランカップリング剤、 る。着色剤の表面改質剤としては、従来公知の物を使用 するために着色剤の表面改質剤を使用することも出来 が好ましく用いることが出来る。 【0087】〈着色剤の表面改質〉着色剤の表面を改質

キシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ャーメタクし キシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメト ロキサン躰のシロキサン、ソークロロプロピルトリメー トキシシラン等のアルコキシシラン、ヘキサメチルジジ ン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメ メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラ 【0088】シランカップリング剤としては、例えば、

O, TTS, TOA-30, TSDMA, TTAB, T 本曹達社製の市販品A-1、B-1、TOT、TST、 味の紫社製の市販品プレンアクトTTS、9S、38 TOP等が挙げられる。 TAA, TAT, TLA, TOG, TBSTA-40 【0089】 チタンカップリング剤としては、飼えば、 、41B、46B、55、138S、238S等、日

ば、味の素社製のプレンアクトAL-M等が挙げられ 【0091】これらの表面改質剤は着色剤100部に対 【0090】アルミニウムカップリング剤としは、例え

好まつへは0.1~5悪ためぬ。 して0.01~20部添加することが好ましく、さらに

000)、酸変性処理された低分子量ポリプロピレン 分子量ポリエチレン(数平均分子量=1,000~9, を有する雕型剤としては、例えば、酸変性処理された低 クスが等が挙げられる。 【0092】〈離型剤〉本発明のトナーを構成する酸価 (数平均分子量=1,000~9,000)、酸化ワッ

ワックスのタイプA1、A2、A3、A14等が挙げら 【0093】酸化ワックスとしては、例えば、サゾール

00)を併用することも出来る。 **量ポリプロピレン(数平均分子量=1,500∼9,0** ン (数平均分子量=1,500~9,000)、低分子 好ましい。ここで、上記離型剤に、低分子量ポリエチレ 【0094】又、雕型剤はカルボキシル基を含むことが

することにより調製することが出来る。乳化分散する際 化分散させ、アルカリを添加して水素イオン濃度を調節 解されてなる水系媒体中に離型剤を添加し、加熱下に乳 態で用いられる。雕型剤粒子の分散液は界面活性剤が溶 の加熱温度は、離型剤の軟化点以上にすることが好まし 【0095】雕型剤粒子は、水系媒体中に分散された状

加えてもよい。具体的には荷電制御剤等が挙げられる。 型剤以外に種々の機能を付与することの出来る添加剤を 【0096】 〈添加剤〉本発明のトナーは、着色剤、離

がったトナーに直接添加する方法等種々の方法で添加す 粒子と同時に添加剤を添加しトナー中に包含させる方法 記の塩析/融着工程で樹脂粒子と着色剤粒子及び雕型剤 子を乳化重合する段階で添加剤を添加する方法、及び前 ることが出来る。好ましい方法としては、前記の樹脂粒 色剤粒子及び雕型剤粒子と同時に添加する方法、出来上 る段階で添加する方法、塩析/融着工程で樹脂粒子と着 【0097】これらの添加剤は、樹脂粒子を乳化重合す

が挙げられる

第4級アンモニウム塩化合物、アン系金属錯体、サリチ ル酸金属塩、あるいはその金属錯体等が挙げられる。 ことが好ましい。具体的にはニグロシン系染料、ナフテ 物で、且つ、水中に分散することが出来る物を使用する ン酸又は高級脂肪酸の金属塩、アルロキシル化アミン、 【0098】添加剤として使用する荷電制御剤は公知の

平均一次粒子径が10~500nm程度のものが好まし 【0099】なお、荷電制御剤は、分散した状態での数

れた水系媒体中のトナー粒子を濾過し、洗浄水で洗浄を フィルタープレス等が使われる。 は特に限定されないが、例えば遠心分離機、ヌッチェ の不純物を除去する。この工程で使用する濾過、洗浄機 行い、トナー粒子に付着している界面活性剤や塩析剤等 【0100】〈瀟洒、光浄工程〉塩朽/驋着工程で得ら

燥後のトナー100部中の水分量は5部以下が好ましい 空乾燥機、静置式棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層式 が、2部以下にすることがさらに好ましい。 なこが、例えば、メプレードライヤー、滅圧乾燥機、真 乾燥機、回転式乾燥機、撹拌式乾燥機等が使われる。乾 乾燥される。この工程に使用する乾燥機は特に限定され 【0101】〈乾燥工程〉濾過、洗浄後のトナー粒子は

もあるので、その際には何えば、ジエットパラ、ヘンツ あるが、トナー粒子が乾燥後に弱い凝集状態になる場合 一粒子の凝集を解砕してもよい。 エプパキサー、ローヒーパ*ラ等の解砕装置を*使用しトナ 【0102】〈解砕工程〉本工程は特に必要ない場合も

られたトナー粒子をそのまま使用しても良いが、例えば 流動性、帯電性、クリーニング性の改良を行うことを目 的として、後記の外添剤を添加しても良い。 【0103】〈トナー化工程〉トナー化工程は上記で得

ルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機等の公知の 混合機を使用することが出来る。 されないが、例えば、タービュラーミキサー、ヘンシェ 【0104】外添剤を添加する設備としては、特に限定

ものでは無く、種々の無機微粒子、有機微粒子及び滑剤 【0106】〈外添剤〉外添剤としては特に限定される 粒子と混合して二成分現像剤として使用しても良い。 一成分として単独で使用しても良く、キャリア等の磁性 【0105】又、本発明のトナーは磁性あるいは非磁性

ナ等の微粒子が好ましく、躁水性のシリカ鍛粒子がよら することが出来る。具体的にはシリカ、チタン、アルミ 【0107】無機微粒子としては、従来公知の物を使用

を使用することが出来る。

製の市販品HVK-2150、H-200、キャボット ロジル社製の市販品R-805、R-809、R-81 2、R-972、R-974、R-976、ヘキスト社 【0108】シリカ鐵粒子としては、例えば、日本アエ

社製の市販品TS-530、TS-610、TS-72

500, TAF-130, TAF-510, TAF-5 00BS, MT-600, MT-600SS, JA-製の市販品MT-100B、MT-100S、MT-5 ロジル社製の市販品T-604、T-805、テイカ社 10T、出光興産社製の市販品IT-S、IT-OA. 1、富士チタン社製の市販品TA-300S1、TA-【0109】チタン微粒子としては、例えば、日本アコ

觸、マグネシウム等の塩、パルミチン酸の亜鉛、觸、 塩を使用することが好ましい。具体的な例としてはステ グネシウム、カラシウム箏の桶、リノーラ製の囲船、カ アリン酸の亜鉛、アルミニウム、鯛、マグネシウム、カ

部に対して0.1~5部程度が好ましい。 【0113】これらの外添剤の添加量は、トナー100

の樹脂容器に、アデカホープLS-90(旭電化社製 n ードアツラ狺霰ナトシウ4)や 0. 9 0 k g と篤长 1

0、H-5、MS-5等が挙げられる。

IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

業社製の市販品TTO−55等を挙げることが出来る。 メタアクリレート等の単独重合体やこれらの共重合体等 10~2000mm程度の球形の有機微粒子を使用する エロジル社製の市販品RFY-C、C-604、石原産 ことが好ましい。 具体的な例としてはスチレンやメチバ 【0111】有機微粒子としては、数平均一次粒子径が 【0110】アルミナ微粒子としては、例えば、日本ア

ルシウム等の塩等が挙げられる。 【0112】滑剤としては、例えば、高級脂肪酸の金属

[0114]

ではない。 明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるもの 【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説

【0115】 (着色剤粒子分散液の作製) 内容積201

\*0.01を入れ撹拌溶解する。この溶液に、撹拌下、リ いて、18時間連続分散する。 **る。 しいた、サンドグラインダー(媒体型分散機)を用** 1.20kgを徐々に加え、添加後1時間よく撹拌す ーガル330R (キャボット牡製カーボンブラック)

分濃度は16.5質量%であった。この分散液を「糖色 又、静置乾燥による質量法で測定した上記分散液の固形 度計ELS-800を用いて、上記分散液の粒径を測定 【0116】分散後、大塚電子社製の電気泳動光散乱光 した結果、粒径は質量平均径で118 nmであった。

カリウムを用いてpHを9に調整する。 シエタノール)の水溶液2.45kgに添加し、水敷化 000) 1.05 k g を、界面活性剤(ノニルフェノキ 驫ポリプロピワン(腰価=4.2、数平均分子歱=3, 【0117】 〈雕型剤粒子分散液の作製〉酸変性低分子

ことにより、固形分30質量%の離型剤粒子の分散液を 作製する。この分散液を「離型剤粒子分散液1」とし 該酸変性低分子量ポリプロピレンの乳化分散処理を行う **子類ポリプロでワソの軟化点以上の温度に昇組した、当** 【0118】この系を、加圧下において前記酸変性低分

平均一次粒徭は122nmであった。 散乱光度計ELS-800を用いて測定したところ、数 る離型剤粒子の平均粒径を、大塚電子社製の電気泳動光 【0119】得られた「離型剤粒子分散液1」中におけ

**ポワンを用いた他は回様にした乳化分散処理を行い、** 【0120】又、酸価の異なる酸変性低分子量ポリプロ

剤粒子分散液中の離型剤粒子の酸価、数平均分子量、数 平均一次粒径を表 1 に示す。 「雕型剤粒子分散液2~6」を作製した。作製した離型

[0121]

能型剂粒子分散液器号	数価	数平均分子量	数平均一次粒径 (nm)
性型剤粒子分散液 1	4.2	3,000	122
整型剂粒子分散液 2	7.3	3,000	120
推型剂粒子分散液 3	15.3	3,000	118
推型前粒子分散液 4	25.4	3,000	121
性型剂粒子分散液 5	47.2	3,000	123
推型剂粒子分散液 6	55.7	3.000	119

286 286 388 386 386 386 386

リウム(関東化学社製)56gを入れ、イオン交換水 ステンフスポットに、ドデウラベンガンスラボン襲ナト 水4.01を加え、室温下撹拌溶解する。これを、「ノ 565C (日本乳化剤社製) 15gを入れ、イオン交換 オン界面活性剤溶液A」とした。 4.01を加え、室温下撹拌溶解する。これを、 【0123】10Lステンレスポットに、ニューコール 【0122】〈低分子量樹脂粒子分散液の作製〉101 7=

ニオン界面活性剤溶液B」とした。

**巡鄰後の」とした。** 2.01を加え、室温下撹拌溶解する。これを、「開始 (関東化学社製) 226.5gを入れ、イオン交換水1 【0124】20Lホーローポットに、過硫酸カリウム

0 Lを加える。 を入れ、撹拌を開始する。ついで、イオン交換水44 界面活性剤溶液A」と「ノニオン界面活性剤溶液B」と けた100Lのグラスライニング反応釜に、「アニオン 【0125】温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付

浴却し撹拌を停止する。この液をポーパフィルターで減 分散液を「ラテックス1」とした。 7時間加熱撹拌を行う。その後、液温度を40℃以下に 【0127】さらに、液温度を78℃±1℃に上げて、 「低分子量樹脂粒子分散液1」を作製した。この

質螺坪払裆硌や삜定したといめ、騕偛=3.6、GPC\* の樹脂粒子の酸価、GPCによる分子量分布のピーク、 【0128】「ラテックス1」を一部分取し、分散液中

\*ピーク位置=10,200、質量平均粒径=123nm

の酸価、GPCによる分子量分布のピーク、質量平均粒 クス2~9」についても上記同様に分散液中の樹脂粒子 徭を測定した。これらについて、表2、3にまとめて示 脂粒子分散液を「ラテックス2~9」とした。「ラテッ 量樹脂粒子分散液2~9」を作製した。この低分子量樹 デシルメルカプタンの使用量を変更した以外は同様にし ロープチル、メタクリル酸、過硫酸カリウム及びt-ド て、酸価の異なる低分子鬣樹脂粒子を含有する「低分子 【0129】上記反応において、スチレン、アクリル関

[0130]

H	は平均粒径を測定したところ、	ところ、	聚佰=3.6、GPC*	C* 【表2】	2	
	ラテックス番号			使用量	), cape	
		スチレン	ープチル	メタクコル際	過硫酸カリウム	tードデシルメルカプタン
		(kg)	(kg)	(g)	(g)	(g)
	ラテックス1	15.10	0.80	96	226.5	554.1
	ラテックス2	14.30	1.60	86	224.4	548.9
	ラテックス3	12.16	2.40	1440	226.3	553.5
	ラテックス4	12.70	3.20	96	220.1	538.4
	ラテックス5	12.64	3.20	160	220.3	538.9
	ラテックス6	11.68	3.20	1120	223.2	545.9
	ラテックス7	≓ 28.	4.00	160	218.2	533.7
	ラテックス8	10.56	4.00	1440	222.0	543.0
	ラテックス9	6.24	8.00	1760	212.3	519.2

[0131]

\* ※【嵌3】

s ii	I s li	Kii	l in	l sii	I s ii	l (n	l s ti	Ji			s it	1
ラテックス 9	ラテックス8	テックスフ	デックス6	テックス5	ラックス4	ラテックス3	ラテックス2	41			4	l
2	7	3	35	5	13	3	35	ックス			9	l
Ж	ķ	ĸ	K	K	И	Ŋ	ν	'n			й	l
9	œ	7	o,	σı	4	ω	2				ラテックス番号	
71.7	58.7	6.4	<b>₹</b> 5.5	6.5	3.9	58.6	3.8	3.6	(g/HUXg#)	破笛		
13,900	11,800	12,400	11,900	11,500	12,800	10,400	11,400	10,200	ピーク位置	GPC による	樹脂粒子物性	
121	117	123	120	122	119	125	118	123	(mm)	平均粒径		

ニオン界面活性剤溶液D」とした。 換純水4.01を加え、室温下溶解する。これを、「ア 酸ナトリウム(関東化学社製)56gを入れ、イオン交 10Lステンフスポットに、ドアツラベンカンスラモン 40

純水4.01を加え、室温下溶解する。これを、「ノニ オン界面活性剤溶液E」とした。 565C (日本乳化剤社製) 15gを入れ、イオン交換 [0133] 10 Lステンレスポットに、ニューコール

2.0 L を加え、室温下溶解する。これを、「開始剤溶 50 【0134】20Lホーローポットに、過硫酸カリウム (関東化学社製) 207.0gを入れ、イオン交換水1

【0132】〈高分子量樹脂粒子分散液の作製〉新たな 液F」とした。

入する。 撹拌を開始する。 ついて、イオン交換水 4 4. 0 Lを投 D」と「ノニオン界面活性剤溶液E」とを入れ、溶液の 形バッフルを付けた100Lのグラスライニング反応釜 【0135】温度センサー、冷却管、窒素導入装置、樹 (翼はファウドラー翼) に、「アニオン界面活性剤溶液

メルカプタン9.26gをあらかじめ混合した溶液を投 ル0.80kg、メタクリル觀96g及びtードデシル この後、スチレン15.10kg、アカリル酸nーブチ 0℃になったところで、 【0136】ついて、溶液の加熱を開始し、液温度が7 「開始剤溶液F」を添加する。

に上げて、13時間加熱を行う。 て、6時間加熱を行う。さらに、液温度を78℃±2℃ 【0137】その後、液温度を72℃±2℃に制御し

止する。この溶液をポープフィブターで濾過し、「高分 子量樹脂粒子分散液10」を作製する。この分散液を 【0138】その後、液温度を40℃以下に冷却しを停 「ラテックス10」とした。

ク、質量平均粒径を測定したところ、酸価=3.8、G 6 nmであった。 PCピーク位置=254,700、質量平均粒径=11 中の樹脂粒子の酸価、GPCによる分子量分布のピー 【0139】「ラテックス10」を一部分取し、分散液

特開2001-175030 (P2001-175030A)

\*【0140】上記反応において、スチレン、アケリル郷 シルメルカプタンの使用量を変更した以外は同様にし 量樹脂分散液11~19」を作製した。この分散液を て、酸価の異なる高分子量樹脂粒子を含有する「高分子 nープチル、メタクリル酸、過硫酸カリウム、tードデ 「ラテックス11~19」とした。

分布のピーク、質量平均粒径を測定した。これらにつり て、表4、5にまとめて示す。 同様に分散液中の樹脂粒子の酸価、GPCによる分子量 【0141】「ラテックス11~19」についても上記

0142

ラテックス番号			使用		
- manura	スチレン	アクリル酸nープチル	メタクリル数	過硫酸カリウム	モードテシルメルカブタ
	(kg)		(g)	(g)	(g)
ラテックス10	15.10	. 0.80	96	207.0	9.26
ラテックス11	13.50	2.40	96	203.1	9,08
ラテックス12	12.48	2,40	1120	205.9	9.21
ラテックス13	12.70	3.20	96	201.1	8.99
ラテックス14	12.64	3.20	160	201.3	9.00
ラテックス15	12.16	3.20	640	202.6	9.06
ラテックス16	=1.58	3.20	1120	203.9	9.12
ラテックス17	11.36	3.20	1440	204.8	9.16
ラテックス18	11.84	4.00	160	199.3	8.91
ラテックス19	9.44	4.80	1760	201.8	9.02

[0143]

(3)

	ラテックス19	ラテックス18	ラテックス17	ラテックス16	ラテックス15	ラチックス14	ラテックス13	ラテックス12	ラテックス11	ラテックス10			ラテックス番号
١	4	آي ا	آي ا	3	ي ا	آي ا	l 🎳	3	3	ع ا			3,
ı	V	v	V.	3	10	15	l v	v	v	3			Ü
ı	И	K	14	K	K	K	آلا	N	И	И	ı		Ñ
ı		-	-			<b> </b> -	-						畊
ı	ø	ထ	7	თ	បា	4	ω	N		0			Ju
l				L	L	L							
	70.2	6.2	57.7	44.6	26.1	6.3	3.7	44.3	3.8	3.8	(mgKOH/g)	凝倉	
	245,500	228,600	242,900	284,400	266,900	248,300	227,400	262,800	239,700	254,700	パーク位置	아 드 1 248	树脂粒子物性
-	113	116	119	112	115	. 117	113	118	115	116	(887)	平均粒径	

刹粒子分散液 1 」を6.50kg及びイオン交換水 2 5.0kg、「着色剤分散液1」を0.4kg、「雕型 分子量樹脂粒子14」を含有する「ラテックス14」を 5」を含有する「ラテックス5」を20.0kg、「高 アンカー翼)に、上記で作製した「低分子量樹脂粒子 形バッフルを付けた100Lのステンレス反応釜(翼は 塩析/融着〉温度センサー、冷却管、窒素導入装置、樹 ットに植桁倒としての植化ナトリウム(和光純薬社製) る。これを、 【0145】 (樹脂粒子、着色剤粒子及び離型剤粒子の 【0144】〈塩析剤溶液の作製〉35Lステンレスポ 36kgとイオン交換水20.0Lを入れ、溶解す 「強化ナトリウム溶液G」とした。

に制御して、6時間加熱し、塩柘/融着させた。 85℃まで60分かけて昇温する。液温度85℃±2℃ その後、10分間放置した後に、昇温を開始し、液温度 ル(関東化学社製)6.00kgをこの順に添加する。 0.01を入れ撹拌する。ついで、40℃に加温し、 「植化ナトリウム溶液G」を25kg、インプロパノー

停止する。しいた、目開き45μmの篩いた濾過し、 【0146】その後、液温を40℃以下に冷却し撹拌を 「会合液」を得た。

形状粒子」を適取した。その後、イオン交換水により洗 ェを用いて、「会合液」より「ウエットケーキ状の非球 【0147】〈会合粒子の洗浄、乾燥〉ついで、ヌッチ

5

をかけた後、40℃の送風乾燥機で100時間乾燥し の非球形状粒子」を、ヌッチェより取り出し、全紙バッ ト5枚に、細かく砕きながら広げる。クラフト紙で覆い 【0148】上記で洗浄を完了した「ウエットケーキ状

中」を、ヘンシェラ粉砕器で解砕し「非様形状粒子」を 【0149】乾燥を完了した「ブロック状の非球形状粒

m) 0. 8 部を添加して「トナー1」を作製した。 00部に対し疎水性シリカ (一次数平均粒子径=12n 【0150】(トナーの作製)上記「非球形状粒子」1

[0151] 前記、〈樹脂粒子、着色剤粒子及び離型剤

\*含有するラテックスと高分子量樹脂粒子を含有するラテ ックスと雕型剤粒子分散液の組み合わせを変えた以外は ックス及び離型剤粒子分散液の組み合わせを表6に示 阿擦にした、「トナー2~20」を存製した。このラテ

/HA)、 (メタ) アクリル酸エステル単量体のモル比 万比(LC/HC)、スチレン系単量体のモル比(LA 剤の酸価(AVW)、雕型剤の酸価と樹脂の酸価の比 [0152] 又、表7には樹脂の酸価 (AVR)、 離型 (LB/HB) をあわせて示した。 (AVW/AVR)、酸基を有するビニル系単量体のモ

[0153]

8.0 Ψ.

. 19 1.30 0.09 0.60

0.99 1,69 1,70 1.00

1,69

0.86 0.89 0.99

.00 . 8

.00

.8

.8

90

8

.. 8 .00

8 8 .00

																						哲子の掻炸/騒着工強)において、
トナー20	トナー19	₹ <del>7</del> -18	1-17	ナナー16	►+-15	74114	トナー13	トナー12	トナーニ	トナー10	7+-9	トナー8	<b>トナ</b> −7	トナー6	F ≠ -5	トナーム	トナー3	トナー2	++-1		トナー番号	において
9	1	3	-	2	4	5	G)	51	57	7	8	*	4	4	6	ı,	ப	σı	נח	ラテックス番号	低分子量成分	、低分子量樹脂粒子を
71.7	3.6 6	58.6	3.6	3.8	3.9	6.5	6.5	6,5	6.5	6,4	58.7	3.9	3.9	3.9	45.5	5.55	9	6.5	6.5	南郷	\$	平陸副
10	61	G	91	18	13	17	17	17	13	13	12	16	16	14	16	14	14	14	14	ラテックス番号	高分子量成分	*
3.8	70.2	26.1	70.2	6.2	3.7	57.7	57.7	57.7	3.7	3.8	44.3	44.6	44.6	6.3	44.6	6.3	6.3	6.3	5.3	製鋼	a)	
58.1	16.9	52.1	16.9	4.3	3.9	16.7	16.7	16.7	5.9	5.9	55.8	12.0	12.0	4.4	45.3	6.5	6.5	6.5	s.5	AVR	樹脂酸価	
4		٠	4	ဃ	4	6	ហ	2	5	4	ហ	ъ.	2	2	5	6	C/I	2	_4	分散液番号	雅型類粒子	

[0154]

[表7]

のフェライトキャリアとを混合し、フェライトキャリア チレンアクリル樹脂を被覆した体積平均粒径が44 m 100部に対してトナーが9部になるように「現像剤1 【0155】 (現像剤の作製) 「トナー1~20」とス \*【0156】 〈評価〉このようにして得た「現像剤1~ **一条年かめる。** [0157]

19.59 0.05

24.0

.56

.98

٥. 88

0.39

.8

8

-----

~20」を調製し、印字評価用に使用した。 (現像条件)

·感光体

: 積層型有機感光体

: -500V

・DCバイアス

·Dsd (感光体と現像スリーブ間距離) :600μm

·現像剤層

·現像剤層厚

・現像スリーブ径

感光体の回転に対してカウンター方向に、重り荷重方式 mのポリウレタン製弾性ゴムブレードを当接角20°で ISA70°、反発弾性25、厚さ2mm、自由長9m (クリーニング条件) クリーニングのためにゴム硬度 J

ップ幅は5.8mmとした。

門のとなりかある。 定着装置を採用した。定着装置の構成及び定着条件は下 【0158】 (定着条件) 定着装置は、圧接方式の加熱

で押圧力が1cm当たり20gになるよう当接した。

mm φの金属心棒を有するローラーからなる。 ニップ圧 カーC硬度=48:厚み8mm) で構成された直径40 FA)で表面を被覆したスポンジ状シリコンゴム(アス エチレンーパーフルオロアルキルエーテル共重合体(P アルミ合金からなる。定着下ローラーはテトラフルオロ mのヒーターを中央部に内蔵した円柱状の厚み2mmの A) で表面を被覆した直径30mmφで全幅が310m ーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(P.F. 【0159】定着上ローラーはテトラフルオロエチレン

> 20」をコニカ株式会社製デジタル複写機Konica 7060改造機に装着し評価した。評価条件は下記に示

は1 c m<sup>2</sup>当たり1.1 K g (総荷重=194N)でニ :廢氣H-Cut方式 :700 µm

75°Cの設定温度とした。なお、シリコーンオイルの塗 用した。定着の温度は上ロールの表面温度で制御し、1 布量は、 $1 \text{ cm}^2$ 当たり0、 $8 \mu$  g とした。 0 c pのもの)を含浸したウェッブ方式の供給方式を使 ポリジフェニルシリコーン(20℃の粘度が10,00 【0160】なお、定着装置のクリーニング機構として

素率が7%の文字画像、人物顔写真、ベタ白画像、ベタ 0枚目に形成された画像の画像濃度及びカブリを測定 像形成を行い、1枚目に形成された画像と、50,00 をA4で1枚間欠モードにて50,000枚にわたる画 黒画像がそれぞれ1/4等分にあるオリジナル画像を) 80%RHの環境において、画素率が10%の画像(画 し、帯電量の安定性を評価した 【0161】上記条件にて、温度=30℃、相対湿度=

【0162】又、温度=24℃、相対湿度=60%RH

トナー曲号

羅型曲粒子 #VA

AVW/AVR | LC/HC

TH/HA

LB/HB

.-8

特用2001-1/5030(P2001-1/5030A)

(14)

【0163】評価方法を下記に、評価結果を表8に示す。

「評価方法」

(1) 画像濃度:20mm×20mmのベタ黒画像部について、マクベス反射濃度計「RD-918」を用いて白地部に対する相対画像濃度を測定した。 [0164] 濃度変化が0.10以内であわば画質変化

は少なく帯電量は安定しているといえる。 【0165】(2)カブリ濃度:印字されていない白紙について、マクベス反射濃度計「RD-918」を用いて20ヶ所の絶対画像濃度を測定して平均し、白紙濃度とする。次に評価形成画像の白地部分について、同様に20ヶ所の絶対画像濃度を測定して平均し、この平均濃度から白紙濃度を引いた値をカブリ濃度として評価し、

【0166】カブリ濃度が0.010以下であれば、カブリは実用的に問題ないといえる。

(3) 定着率:定着画像のパッチ部についてマクベス反射機度計「RD-918」により画像機度を測定する。画像機度は、白紙に対する相対機度とし、機度1.00±0.05のパッチ部を測定部として避定する。この測定部を、平織りの晒し木綿を用いて、1cm2当たり22gの荷重にて14回換る。據り後に測定部の画像機度を測定し、擦り前後の機度比を定着率とした。

\* [0167] 定着率は80%以上であれば実用上問題ない程度といえる。

(4) 定着オフセット評価: 搬送方向に対して垂直方向に5mm幅のベタ帯状画像を有するA4画像を能送りて10,000枚搬送定着した後に、搬送方向に対して垂直に20mm幅のハーフトーン画像を有するA4画像を構送りで10,000枚連続して搬送し、いったん床止する。一晩機減を停止した後に、再度機減を立ち上げ、最初の一枚目に発生する定着オフセット現象による画像長の元れの右車なびが、いの流れの状態を下記では其準

上の汚れの有無及びペッドの汚れの状態を下記評価基準で目視評価した。評価ランクを下記に示す。

【0168】・評価ランク

ランクA:画像上に汚れの発生は無く、パッドも殆ど汚れが無い

ランクB: 画像上に汚れは発生していないが、パッドに 点におれが蓄積している

ランクC:画像上に極軽微な汚れが発生(実用上問題無 し)

ランクD:画像上に軽微な汚れが発生(実用上若干問題 有り)

ランクE:画像上に汚れがあり、実用に適さない 画像濃度、カブリ、定着率、定着オフセットの評価結果 を表8に示す。

[0169] [溃8]

実施例8 実施例番号 円数空1 実施例 17 実施例 16 実施例 14 実施例 12 実施例 11 実施室 6 実施例 13 実施例 10 実施例1 トナー番号 トナー18 画像濃度 一 カブリ .. 8 1.39 1.39 1.40 1.39 1.40 . 8 0.000 0.000 0.000 0.00 0.00 0.000 0.000 0.000 0.00 0.00 0.000 0.000 . 8 |画像濃度||カブリ . 23 1.35 -공 . 33 1.36 .35 1.36 .36 . 36 .35 50,000 校回 0.013 0.014 0.006 0.005 0.005 0.005 0.006 0.007 0.006 0.006 0.006 0.005 0.003 0.007 0.005 0.005 0.006 0.004 0.003 73 82 23 8 8 86 20 9 92 93 87 88 87 94 **近播ギリセット** 評価ランク

[0170]

【発明の効果】本発明によるトナー及びその製造方法 は、静電荷優現像用トナーに於いて、加熱部材に対する

> 耐ホットオフセット性を改良し定着性に優れた、長期に 亘って安定した画像を形成出来る優れた効果を有する。

> > フロントページの続き

(72)発明者 河野 誠式

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式 会社内

> Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB03 CA04 CA13 DA08 DA10 EA06 EA07 EA10

特開2001-175030 (P2001-175030A)

(16)